

(51)

Int. Cl. 2:

C 23 C 3/02

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 04 B 41/14

C 03 C 17/10

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 07 988 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 26 07 988

(21)

Aktenzeichen: P 26 07 988.9

(22)

Anmeldetag: 27. 2. 76

(43)

Offenlegungstag: 11. 8. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

5. 2. 76 Schweiz 1394-76

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum stromlosen Abscheiden der Platinmetalle Platin, Palladium und Rhodium

(71)

Anmelder:

BBC AG Brown, Boveri & Cie, Baden (Schweiz)

(74)

Vertreter:

Lück, G., Dipl.-Ing. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 7891 Küssaberg

(72)

Erfinder:

Strejcek, Jan, Schlieren (Schweiz)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-AS 21 32 863

DT-OS 15 21 339

= CH 4 66 665

= GB 10 97 010

DT-OS 17 71 053

DT-OS 21 37 179

DT-OS 22 02 072

GB 8 44 358

DT 26 07 988 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum stromlosen Abscheiden der Platinmetalle Platin, Palladium und Rhodium auf Metallen, Kunststoffen, Keramik und Glas unter Verwendung eines das Platinmetall als Komplexsalz in Lösung enthaltenden Bades, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad ausser dem abzuscheidenden Platinmetall ein Reduktionsmittel und einen Stabilisator zur Stabilisierung der chemischen Reaktion sowie einen Beschleuniger enthält, und dass keine chlorid-, nitrat- und sulfatbildende oder andere, die Badzusammensetzung verändernde Ausgangssubstanzen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Platinmetall in Form einer Komplexverbindung im Bad vorliegt, die die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält und dass das Reduktionsmittel nur aus diesen letzteren Elementen aufgebaut ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Platinmetall als Diamminplatindinitrit, Diamminpalladiumdinitrit, oder als ein Amminrhodiumnitrit vorliegt und als Reduktionsmittel Hydrazin, Hydrazinhydrat

ORIGINAL INSPECTED

709832/0961

oder ein anderes Hydrazinderivat sowie als Stabilisator Natriumnitrit und als Beschleuniger Dinatriumhydrogenphosphat vorgesehen sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad zu Beginn des Abscheideprozesses folgende Zusammensetzung hat:

Auf je 100 ml H_2O kommen:

$(NH_3)_2 Pt (NO_2)_2$	0,1 - 1,2 g
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	0 - 6 g
$NaNO_2$	0 - 12 g,

dass bis zu 3ml 15%-ige oder bis zu 15ml 2%-ige $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ -Lösung tropfenweise zugegeben werden und dass bei Temperaturen von $60^\circ C$ bis $95^\circ C$ und einem pH-Wert von 7 bis 9 gearbeitet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu überziehende, nicht katalytisch wirkende Metalle wie Kupfer, Silber, Gold zur Einleitung des Prozesses zuvor durch Kontaktierung mit einem unedlen Metall wie Aluminium, Magnesium aktiviert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu überziehende, nichtleitende Substanzen wie Kunststoffe, Keramik und Glas zuvor durch Eintauchen in saure Zinn (II)-chloridlösung aktiviert werden.
7. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Platinmetall auf Kupfer, Silber, Gold, ein anderes Metall der Platingruppe, Eisen, Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Tantal, Polyvinylchlorid, Polypropylen, feste polymere Elektrolyte, Keramik oder Glas abgeschieden wird.

BBC Aktiengesellschaft
Brown, Boveri & Cie.

709832/0901

2607988

4

14/76
20.1.76
Br/dh

BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz)
=====

Verfahren zum stromlosen Abscheiden der Platinmetalle
Platin, Palladium und Rhodium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden der Platinmetalle Platin, Palladium und Rhodium auf Metallen, Kunststoffen, Keramik und Glas unter Verwendung eines das Platinmetall als Komplexsalz in Lösung enthaltenen Bades.

Verfahren zur Erzeugung von Ueberzügen aus Platin ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse unter Verwendung von geeigneten chemischen Bädern sind bekannt. Meistens wird dabei von Lösungen passender Chloroplatinatkomplexe unter Zusatz von Stabilisatoren und Benetzungsmitteln ausgegangen, denen entsprechende Reduktionsmittel zur Ausfällung des Platins zugegeben werden (US-PS 3 698 939). Andererseits sind

709832/0961

Elektrolyseverfahren für einige der Platinmetalle bekannt (US-PS 1 779 436), bei denen keine das Bad oder den bereits niedergeschlagenen Ueberzug störende Zersetzungsprodukte gebildet werden. Diese Verfahren arbeiten mit Komplexsalzen, welche keine Chlor-, Sulfat- oder Nitrationen enthalten.

Die erstgenannten Verfahren können nicht beliebig lang kontinuierlich arbeiten, da der Chloridgehalt des Bades fortwährend steigt, bis das Bad unbrauchbar wird und ausgewechselt werden muss. Dies ist mit zusätzlichen Umtrieben und Substanzverlusten verbunden, da die Betriebsgrößen wie Konzentration und Arbeitstemperatur in engen Grenzen gehalten werden müssen, um qualitativ hochwertige Ueberzüge zu erhalten.

Die Verfahren der zweiten Art dagegen erfordern komplizierte Elektrolyseeinrichtungen mit dem damit verbundenen kostspieligen apparativen Aufwand. Ausserdem sind sie für das Ueberziehen von nichtleitenden Materialien ungeeignet, da diese zunächst einer Vorbehandlung unterzogen werden müssen, was unter Umständen die Qualität der Ueberzüge, insbesondere ihre Haftfestigkeit beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein stromloses Verfahren zum

709832/0961

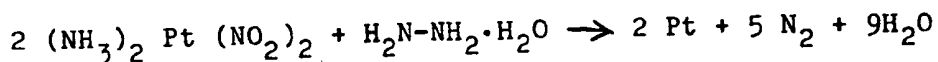
Abscheiden von Platinmetallen anzugeben, das eine unbegrenzte kontinuierliche Arbeitsweise gestattet, hohe Materialausbeute erzielt und sich für das Ueberziehen irgendwelcher Gegenstände aus beliebigen Werkstoffen eignet.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass im eingangs erwähnten Verfahren das Bad ausser dem abzuscheidenden Platinmetall ein Reduktionsmittel und einen Stabilisator zur Stabilisierung der chemischen Reaktion sowie einen Beschleuniger enthält, und dass keine chlorid-, nitrat- und sulfatbildende oder andere, die Badzusammensetzung verändernde Ausgangssubstanzen verwendet werden.

Der dem erfindungsgemässen Verfahren zugrunde liegende Leitgedanke besteht darin, im aktiven chemischen Bad nur solche Stoffe zu verwenden, die im Verlauf der Reduktion des Platinmetalls zum metallischen Zustand und seines Niederschlags auf dem zu überziehenden Gegenstand keine, nicht bereits im Bad vorhandene Reaktionsprodukte bilden. Dies bedeutet praktisch, dass die Reaktionsprodukte nur Wasser und Gase, die den Reaktionsraum sofort verlassen, vorab inerte Gase sein dürfen. Diese Bedingungen werden besonders zweckmässig dadurch erfüllt, dass das Platinmetall in Form eines Komplexsalzes vorliegt, das neben einer oder mehreren Ammin-Gruppen (NH_3) noch das Nitrit-Radikal (NO_2^+) besitzt und dass als

Reduktionsmittel Hydrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) oder eine Hydrazinverbindung verwendet wird. Als Reaktionsprodukte entstehen Stickstoff und Wasser.

Als besonders geeignet haben sich cis-Diamminplatindinitrit $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} (\text{NO}_2)_2]$ als Komplexsalz und Hydrazinhydrat $[\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ als Reduktionsmittel sowie Natriumnitrit $[\text{Na NO}_2]$ als Stabilisator erwiesen. Die grundlegende Reaktion der Platinabscheidung erfolgt gemäss nachstehendem Schema:



Als Beschleuniger kann dem Bad zusätzlich eine geeignete Menge von Dinatriumhydrogenphosphat $[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ beigegeben werden. Bedingung für einen guten Reaktionsablauf ist ein pH-Wert von >7 , vorzugsweise etwa 9, bei Temperaturen von 60 bis 95°C . Die Reaktion muss also in alkalischem Medium ablaufen. Als Beschleuniger kommen deshalb auch Natrium- oder Kaliumhydroxyd $[\text{NaOH}; \text{KOH}]$ in Frage.

Das Verfahren eignet sich für Platinmetallniederschläge auf Metallen, Kunststoffen, Keramik und Glas.

Soll das Platinmetall auf einem katalytisch wirkenden Metall (z.B. Ni, Pt, Pd) niedergeschlagen werden, so erfolgt bei gut

709832/0961

stabilisiertem Bad die Reaktion direkt, ohne weitere Hilfsmittel. Nicht katalytisch wirkende Metalle (z.B. Cu, Ag, Au) werden zur Einleitung des Prozesses mit einem Kontakt aus unedlerem Metall (z.B. Al, Mg) versehen, das als Anode wirkt, während das zu überziehende Metall die Kathode darstellt. Hat sich eine erste Schicht Platinmetall gebildet, so läuft der Vorgang selbsttätig weiter. Nichtleitende Substanzen wie Kunststoffe, Keramik und Glas werden vorzugsweise durch vorheriges Eintauchen in eine saure Zinn (II)-chloridlösung $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ aktiviert. Man kann aber auch zunächst ein nichtstabilisiertes Bad zur Erzeugung einer ersten dünnen Schicht des Platinmetalls benutzen, wobei zwar die Ausbeute schlecht ist, da ein wesentlicher Teil des Platinmetalls im Bad als feines Pulver ausfällt. Der so vorbehandelte Gegenstand wird sodann in ein gut stabilisiertes Bad eingebracht und bis zur Erreichung der endgültigen Schichtdicke darin belassen. Der gesamte Reaktionsablauf lässt sich durch die Wahl der Konzentration an Platinmetallkomplex, Stabilisator, Reduktionsmittel und Beschleuniger sowie durch den Temperaturverlauf weitgehend steuern.

Weitere Einzelheiten und Merkmale des erfindungsgemässen Verfahrens werden anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

In ein Becherglas von 100 ml Inhalt wurden 10g Natriumnitrit $[\text{NaNO}_2]$ eingewogen, destilliertes Wasser bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt und die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Der siedenden Lösung wurden 0,124g cis-Diamminplatindinitrit $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ zugesetzt und die Temperatur nach der Auflösung (ca. 5 min) mittels Thermostat auf 75°C konstant gehalten.

In diese Lösung wurden folgende Proben eingehängt:

- a). Cu-Draht von 1 mm Durchmesser, eingetauchte Länge 50 mm, kontaktiert mit einer als Anode wirkenden, den Prozess auslösenden Aluminiumfolie. Der Cu-Draht war zuvor in konzentrierter Salzsäure $[\text{HCl}]$ gereinigt worden.
- b). Ni-Blech, 0,1 x 10 x 50 mm. Das Ni-Blech war vor dem Versuch in verdünnter Salpetersäure (HNO_3) gebeizt worden.
- c). Polyvinylchlorid (PVC)-Stab von 12 mm Durchmesser, eingetauchte Länge 60 mm. Der PVC-Stab war vorher mit Tetrachloräthylen $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2]$ entfettet und durch Eintauchen in eine saure Zinn(II)-chloridlösung $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ während 5 min aktiviert worden.

709832/0961

Obiger Lösung wurde sodann unter stetem Rühren tropfenweise eine 2%-ige Hydrazinhydratlösung $[H_2N-NH_2 \cdot H_2O]$ zugegeben. An allen Proben wurde unter Blasenentwicklung von Stickstoff (N_2) eine glänzende Pt-Schicht abgeschieden. Der ganze Versuch dauerte 250 min und es wurden insgesamt 13 ml 2%-ige Hydrazinhydratlösung verbraucht.

Nach Versuchsbeendigung wurden die Proben in destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und das abgeschiedene Platin durch Wägen bestimmt.

Die Ergebnisse stellten sich wie folgt:

- a). Auf dem Cu-Draht wurden 3,9 mg Platin abgeschieden, was einer Schichtdicke von $1,2 \mu$ entspricht.
- b). Auf dem Ni-Blech wurden 15,5 mg Platin abgeschieden, entsprechend einer Schichtdicke von $0,75 \mu$.
- c). Auf dem PVC-Stab wurden 41 mg Platin abgeschieden, was einer Schichtdicke von $0,8 \mu$ entspricht.

Insgesamt wurden 60,4 mg Platin als glänzender Niederschlag abgeschieden. 0,124g cis-Diamminplatindinitrit $[(NH_3)_2 Pt (NO_2)_2]$ entsprechen 74,4 mg Platin in elementarem Zustand.

- 8 -

77

Die totale Ausbeute betrug also

$$\frac{60,4}{74,4} \cdot 100 \% = 81 \%$$

Beispiel 2:

In einem Becherglas wurde in 100 ml destilliertem Wasser 1 g Natriumnitrit $[\text{Na NO}_2]$ gelöst, die Lösung auf 95°C erwärmt und 0,115 g cis-Diamminplatindinitrit $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} (\text{NO}_2)_2]$ zugegeben. Während des ganzen nachfolgenden Prozesses wurde die Temperatur des Bades auf 95°C konstant gehalten.

Nach dem vollständigen Lösen des Pt-Komplexsalzes wurden 1,014 g Molybdänpulver mit einer mittleren Korngrösse von 2μ zugeschüttet und hierauf unter Rühren tropfweise 2%-ige Hydrazinhydratlösung $[\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ zugegeben. Der Versuch dauerte 150 min und es wurden insgesamt 15 ml 2%-ige Hydrazinhydratlösung verbraucht.

Das platinierter Molybdänpulver wurde anschliessend filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Es wurden total 65 mg Platin abgeschieden. 0,115 g cis-Diamminplatindinitrit $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} (\text{NO}_2)_2]$ entsprechen 69 mg

709832/0961

Platin. Die Ausbeute betrug daher

$$\frac{65}{69} \cdot 100 \% = 94 \%$$

Das platiniierte Pulver wurde anschliessend während 1 h mit heisser Salpetersäure $[\text{HNO}_3]$ behandelt. Dabei löste sich das Molybdän auf und übrig blieben nur die umhüllenden Platinhäute, wie unter dem Mikroskop eindeutig festgestellt werden konnte.

Beispiel 3:

In ein Becherglas von 100 ml Inhalt wurden 5 g Dinatriumhydrogenphosphat $[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ und 0,7g Natriumnitrit $[\text{NaNO}_2]$ eingewogen, destilliertes Wasser bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt und die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Der siedenden Lösung wurde 1g cis-Diamminplatindinitrit $[(\text{NH}_3)_2 \text{Pt} (\text{NO}_2)_2]$ zugegeben und hernach das Bad auf 60°C abgekühlt.

In die Lösung wurde eine Probe aus PVC eingelegt, welche zuvor lediglich entfettet, nicht aber mit Zinn (II)-chloridlösung aktiviert worden war. Des weiteren wurde ein Cu-Draht ins Bad eingetaucht.

Dem Bad wurde sodann unter stetem Rühren tropfenweise eine

15%-ige Hydrazinhydratlösung $[H_2N-NH_2 \cdot H_2O]$ zugegeben. Die gesamte Versuchsdauer betrug 60 min und es wurden insgesamt 3 ml 15%-ige Hydrazinhydratlösung verbraucht. Die Temperatur des Bades wurde im Verlauf des Versuches von anfänglich $60^{\circ}C$ langsam auf $90^{\circ}C$ erhöht.

Sowohl auf der PVC- wie auf der Cu-Probe wurde eine glänzende Platinschicht abgeschieden. Ausserdem überzogen sich auch die Glaswände mit einer Platinschicht.

Die Ausbeute wurde bei diesem Versuch nicht bestimmt.

Beispiel 4:

In ein Becherglas von 100 ml Inhalt wurden 0,1g Rhodium-III-Chloridtrihydrat $[RhCl_3 \cdot 3H_2O]$ in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und der Lösung ein grosser Ueberschuss, d.h. 10g Natriumnitrit $[Na NO_2]$ zugegeben. Hierauf wurde die Lösung auf 95 bis $98^{\circ}C$ erwärmt. Nach ca. $\frac{1}{2}$ h ging die Farbe der Lösung von rot auf fahlgelb über. Nach der Abkühlung wurden 5 ml konzentriertes Ammoniumhydroxyd $NH_4 OH$ zugegeben. Dadurch entstand ein nicht näher isoliertes und bestimmtes Amminrhodiumnitrit $[(NH_3)_n Rh(NO_2)_x]$. Bei der Versuchsdurchführung wurden keine nitrosen Gase als Reaktionsprodukte beobachtet.

In diese Lösung wurden ein mit einer Aluminiumfolie kontak-

709832/0961

tierter Kupferdraht und ein Nickelblech eingehängt. Unter gleichzeitigem Erwärmen und stetem Rühren wurde der Lösung tropfenweise eine 2%-ige Hydrazinhydratlösung $[H_2N-NH_2 \cdot H_2O]$ zugegeben. Bei einer Temperatur von $60^{\circ}C$ begann sich auf den eingehängten Metallproben ein glänzender Rhodiumniederschlag abzuscheiden.

Die Ausbeute wurde bei diesem Versuch nicht bestimmt.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren können in kontinuierlicher Arbeitsweise ohne Zuhilfenahme einer Elektrolyseeinrichtung Metalle, Kunststoffe, Glas und Keramik mit einer hohen Ausbeute mit einer Schicht der Platinmetalle Platin, Palladium und Rhodium überzogen werden, wobei als Reaktionsprodukte nur Gase und Wasser entstehen, die weder die Badzusammensetzung noch den Ablauf des Prozesses beeinträchtigen. Das Verfahren ist insbesondere für die Beschichtung von Kunststofffolien mit Platin geeignet.

